

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 février 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/12123 A1

-
- (51) Classification internationale des brevets⁷ :** C01G 25/02, 25/00
- (21) Numéro de la demande internationale :** PCT/FR01/02200
- (22) Date de dépôt international :** 9 juillet 2001 (09.07.2001)
- (25) Langue de dépôt :** français
- (26) Langue de publication :** français
- (30) Données relatives à la priorité :**
00/10331 4 août 2000 (04.08.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :** RHODIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. - 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).
- (72) Inventeur; et**
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :** MARTIN, Jean-Valéry [FR/FR]; 7, rue Gustave Courbet, F-17180 Térigny (FR).
- (81) États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ZIRCONIA IN FINE POWDER FORM, ZIRCONIA HYDROXYCARBONATE AND METHODS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : ZIRCONE SOUS FORME DE POUDRE FINE, HYDROXYCARBONATE DE ZIRCONIUM ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION

(57) Abstract: The invention concerns a zirconia in fine powder form, a zirconia hydroxycarbonate and their methods of preparation. The zirconia has a chlorine content of more than 300 ppm and a sulphur content of more than 30 ppm and is in the form of a powder consisting of medium-size agglomerates of at least 1.5 µm capable of being broken down into medium-size aggregates ranging between 0.1 µm and 0.6 µm. The zirconia hydroxycarbonate has the same chlorine and sulphur contents and is capable of resulting, after calcination, in a zirconia having the above-mentioned characteristics. The inventive zirconia can be used in particular in the manufacture of condensers of oxygen probes or for preparing catalysts.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une zircone sous forme de poudre fine, un hydroxycarbonate de zirconium et leurs procédés de préparation. La zircone a une teneur en chlore d'au plus 300 ppm et en soufre d'au plus 30ppm et elle se présente sous la forme d'une poudre constituée soit d'agglomérats de taille moyenne d'au plus 1,5µm désagglomérables en agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm. L'hydroxycarbonate de zirconium présente les mêmes teneurs en chlore et en soufre et il est susceptible de conduire, après calcination, à une zircone présentant les caractéristiques données ci-dessus. La zircone de l'invention peut être utilisée notamment dans la fabrication de condensateurs ou de sondes à oxygène ou encore dans la préparation de catalyseurs.

WO 02/12123 A1

**Zirconie sous forme de poudre fine, hydroxycarbonate
de zirconium et leurs procédés de préparation**

5 La présente invention concerne une zircone sous forme de poudre fine, un hydroxycarbonate de zirconium et leurs procédés de préparation.

La zircone est un matériau très utilisé pour la préparation de compositions céramiques à hautes propriétés mécaniques, électriques ou électroniques. Pour ces applications, il est nécessaire de disposer d'une 10 zircone qui soit particulièrement pure. Or, les procédés de préparation connus permettent d'obtenir des produits de pureté élevée pour un élément chimique particulier mais généralement pas pour plusieurs éléments à la fois. En outre, on recherche aussi des produits fins ou facilement désagglomérables de manière à faciliter leur utilisation et à augmenter leur réactivité.

15 L'objet de la présente invention est la mise au point d'une zircone répondant à ces caractéristiques.

Dans ce but, la zircone de l'invention est caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en chlore d'au plus 300ppm et en soufre d'au plus 30ppm et elle se présente sous la forme d'une poudre constituée soit d'agglomérats 20 de taille moyenne d'au plus 1,5µm désagglomérables en agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm, soit d'agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm.

L'invention concerne aussi un hydroxycarbonate de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en chlore d'au plus 300ppm et en 25 soufre d'au plus 30ppm et en ce qu'il est susceptible de conduire, après calcination, à une zircone présentant les caractéristiques données ci-dessus.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

30 La zircone de l'invention est tout d'abord caractérisée par sa pureté en chlore et en soufre.

Pour l'ensemble de la description, les teneurs en impuretés sont des teneurs massiques données en masse de l'élément concerné par rapport à la masse de zircone. On précise ici que la zircone peut contenir naturellement 35 jusqu'à environ 2% en masse d'HfO₂. Les teneurs données le sont donc par rapport à l'ensemble ZrO₂+HfO₂. Par ailleurs, ces teneurs sont déterminées par analyse du type GDMS.

Plus précisément, la zircone présente une teneur en chlore d'au plus 300ppm. La teneur en chlore peut être plus particulièrement d'au plus 100ppm et encore plus particulièrement d'au plus 80ppm.

La teneur en soufre est d'au plus 30ppm mais elle peut être inférieure à 5 ppm et encore plus particulièrement inférieure à 5ppm.

Selon des modes de réalisation particuliers de l'invention, la zircone peut aussi présenter une pureté élevée par rapport à d'autres éléments chimiques. Ainsi, la teneur en titane peut être d'au plus 5ppm, plus particulièrement d'au plus 3ppm. Par ailleurs, la teneur en sodium peut être d'au plus 10ppm, notamment d'au plus 5ppm. En outre, la teneur en silicium peut être d'au plus 300ppm, voire d'au plus 200ppm.

La seconde caractéristique de la zircone de l'invention est sa finesse. Elle se présente en effet sous forme d'une poudre qui peut être constituée d'agglomérats de taille moyenne d'au plus 1,5µm. Généralement cette taille est située entre 0,8µm et 1,5µm. Cette taille est déterminée par une technique de granulométrie laser (type Coulter). Selon une caractéristique de l'invention, ces agglomérats sont désagglomérables en agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm, les valeurs limites étant incluses ici et pour l'ensemble de la description en ce qui concerne les tailles. Cette taille peut être comprise plus particulièrement entre 0,2µm et 0,5µm. La taille des agrégats est déterminée ici par analyse par microscopie à balayage (MEB) ou aussi par une technique de granulométrie laser (de type Coulter). Par "désagglomérables", on entend que l'on peut passer des agglomérats aux agrégats en ne cassant que les liaisons entre les agglomérats en laissant ainsi entiers les particules et les cristallites. Comme exemple de broyage permettant une telle désagglomération on peut citer le broyage à jet d'air ou la désagglomération par ultra-sons.

Les agrégats peuvent présenter en outre une granulométrie resserrée. Ainsi, l'indice de dispersion σ/m des agrégats peut être d'au plus 1. Il peut être plus particulièrement d'au plus 0,8.

On entend par indice de dispersion le rapport :

$$\sigma/m = (d_{90} - d_{10})/2d_{50}$$

dans lequel :

- d_{90} est le diamètre des agrégats pour lequel 90% en volume des agrégats ont un diamètre inférieur à d_{90} ;
- d_{10} est le diamètre des agrégats pour lequel 10% en volume des agrégats ont un diamètre inférieur à d_{10} ;

- d_{50} est le diamètre moyen des agrégats.

Les agrégats sont eux-mêmes constitués de particules élémentaires de taille moyenne comprise généralement entre 50nm et 150nm. La taille des particules élémentaires est déterminée ici par analyse par microscopie à transmission (MET) ou par granulométrie laser (type Coulter).

Les particules élémentaires sont constituées de cristallites dont la taille moyenne peut varier entre 30nm et 65nm. La taille des cristallites est déterminée ici par analyse par microscopie à transmission (MET) ou par diffraction RX.

10 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la zircone peut se présenter sous forme d'une poudre qui est constituée directement des agrégats tels que définis plus haut. Ce qui a été dit précédemment sur ces agrégats, les particules élémentaires et les cristallites s'applique bien entendu à ce mode de réalisation.

15 La zircone de l'invention possède une surface spécifique généralement d'au plus $35m^2/g$; plus particulièrement d'au plus $25m^2/g$ et qui peut être notamment comprise entre $1m^2/g$ et $25m^2/g$. On entend par surface spécifique, la surface spécifique B:E:T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

20 Pour les valeurs de surface spécifique données ci-dessus, le volume poreux total de la zircone est généralement d'au plus $1,5ml/g$ et notamment compris entre $0,05ml/g$ et $1ml/g$. Cette porosité est telle qu'au moins 40% de la porosité sont apportés par des pores de diamètre compris entre 100 et 200 nm, ce volume poreux et cette distribution des pores étant mesurés au porosimètre à mercure.

La zircone de l'invention peut se présenter sous une phase cristalline pure de type monoclinique.

30 La présente invention s'applique au cas d'une zircone pure; c'est à dire d'une zircone ne comportant pas d'éléments autres que les impuretés habituelles et celles mentionnées plus haut; mais elle s'applique aussi, selon une autre variante, à une zircone qui comprend au moins un élément stabilisant choisi parmi le calcium, le magnésium, le cérium, le lanthane, le scandium et l'yttrium. La proportion de cet élément stabilisant peut varier notamment dans un rapport molaire élément stabilisant/ ZrO_2 compris entre 1/100 et 20/100.

L'invention concerne aussi un hydroxycarbonate de zirconium qui est un précurseur de la zircone qui vient d'être décrite ci-dessus. Cet hydroxycarbonate de zirconium est donc caractérisé par sa pureté, c'est à dire par une teneur en chlore et en soufre telle que donnée précédemment. En 5 outre, cet hydroxycarbonate, lorsqu'il est calciné, conduit à une zircone présentant les caractéristiques qui ont été données ci-dessus.

L'hydroxycarbonate de l'invention se présente aussi sous forme d'une poudre constituée d'agglomérats de taille moyenne d'au plus 2µm, généralement entre 0,3µm et 2µm. Cette taille est déterminée ici par une 10 technique de sédimentation du type Sédigraph. On peut estimer que les agglomérats sont constitués d'agrégats de taille inférieure à 1µm.

Le procédé de préparation de l'hydroxycarbonate de zirconium et de la zircone de l'invention va maintenant être décrit

Ce procédé comprend une première étape de réaction d'un oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2$) et de carbonate ou bicarbonate d'ammonium, d'alcalin ou d'alcalino-terreux, en maintenant constant le pH du milieu réactionnel; une étape de séparation du précipité résultant et une étape de calcination de ce précipité dans le cas de la préparation de la zircone.

Une des caractéristiques du procédé de l'invention réside dans le fait que 20 la réaction entre l'oxychlorure et le carbonate ou le bicarbonate a lieu à pH constant ou contrôlé. Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition de composés basiques ou de solutions tampons, dans le milieu. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus 0,5 unité de pH autour de la valeur de 25 consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur. Comme composé basique convenable, on peut citer, à titre d'exemples, les hydroxydes métalliques ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$,...) ou l'hydroxyde d'ammonium, où tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu 30 réactionnel, par combinaison avec une des espèces par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation. Un composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, mis en œuvre avantageusement sous forme de solution aquueuse.

On utilisera de préférence le carbonate ou le bicarbonate d'ammonium 35 pour la préparation des produits à haute pureté en sodium.

Dans le cas de la préparation d'une zircone contenant un élément stabilisant, le milieu réactionnel de départ contient un sel de cet élément stabilisant. Ce sel peut être notamment un sel d'un acide inorganique comme

un nitrate. On peut aussi utiliser comme produit de départ un oxychlorure de zirconium contenant déjà un sel ou un oxyde de l'élément stabilisant.

La valeur du pH de réaction est de préférence comprise entre 4 et 6.

Il peut être avantageux de conduire la réaction en semi-continu, c'est à 5 dire en introduisant simultanément les réactifs dans un réacteur contenant au démarrage de la réaction un pieds de cuve d'eau.

La température de précipitation n'est pas critique mais, avantageusement, on travaille à une température qui peut être comprise entre 15°C et 50°C. La précipitation a lieu généralement sous agitation du milieu de 10 réaction.

Le précipité obtenu peut être séparé du milieu réactionnel par tout moyen convenable, notamment par filtration. Le précipité peut être lavé par exemple avec de l'eau.

A l'issue de l'étape de séparation et éventuellement de lavage du 15 précipité on obtient ainsi l'hydroxycarbonate de zirconium de l'invention.

Pour obtenir la zircone de l'invention il y a lieu de procéder à une étape de calcination de l'hydroxycarbonate.

Préalablement à la calcination, il est possible de procéder à un séchage du produit à une température d'environ 100°C pendant 2 à 12 heures. Cette 20 étape de séchage permet d'obtenir une zircone à surface spécifique plus élevée. Il est aussi possible de procéder à un mûrissement de l'hydroxycarbonate par remise en suspension de celui-ci dans un milieu alcalin à une température par exemple d'environ 100°C pendant 2 à 4 heures.

L'hydroxycarbonate ou le produit séché sont calcinés sous air à une 25 température qui peut être comprise entre 650°C et 1200°C. La température de calcination est fixée notamment en fonction de la surface spécifique du produit que l'on cherche à obtenir et de sa perte au feu.

A l'issue de la calcination, le produit obtenu se présente habituellement sous la forme d'une poudre constituée de particules qui sont des agglomérats 30 de taille moyenne d'au plus 1,5µm. Cependant, si on souhaite obtenir une granulométrie plus fine, le produit peut être désaggloméré. Une désagglomération dans des conditions douces par exemple un broyage du type micronisation (broyage jet d'air), est suffisant pour désagglomérer les particules précitées et pour obtenir le produit sous forme d'une poudre qui est 35 alors constituée d'agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm.

La zircone obtenue peut être utilisée notamment dans la fabrication de matériaux à propriétés diélectriques tels que les condensateurs ou les filtres à micron-ondes; ou à propriétés piézo-électriques; ou dans la fabrication de

ferrites, de sondes à oxygène, de piles à combustibles ou encore dans la préparation de catalyseurs ou de supports de catalyseurs

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la mesure de la taille des agglomérats ou des 5 aggrégats est effectuée sur une dispersion du produit dans une solution aqueuse à 0,05% en poids d'hexamétaphosphate de sodium et qui a préalablement subi un passage à la sonde à ultra-sons (sonde avec embout de 13mm de diamètre; 20KHz, 120W) pendant 3 minutes

10 Exemple 1

Réactifs :

ZrOCl_2 : 100 g.L⁻¹

Ammoniaque 12 mol.L⁻¹

HCO_3NH_4 : 1.3 mol.L⁻¹

15 Eau déminéralisée

On mélange de façon semi-continuée dans un réacteur d'un volume de 1 litre, contenant 268 ml d'eau déminéralisée, 450 ml d'une solution de ZrOCl_2 à 100 g/L (ZrO_2) avec 282 ml d'une solution de bicarbonate d'ammonium durant une heure. Dans ces conditions, le ratio molaire $\text{CO}_3^{2-}/\text{Zr}$ est égal à l'unité.

20 Une agitation est assurée au moyen d'une hélice 4 pales tournant à 500 min⁻¹. Durant l'opération, le pH est contrôlé et maintenu à une valeur de 4.8, à l'aide d'ammoniaque à 12 mol.L⁻¹. La précipitation terminée, la pulpe est filtrée sur un filtre de type büchner afin de récupérer le solide formé. L'hydroxycarbonate ainsi synthétisé est lavé abondamment avec de l'eau déminéralisée. Le gâteau 25 est ensuite séché dans une étuve durant 12h à 100°C, puis calciné dans un four à la température de 700°C en appliquant un pallier de 4h puis refroidi à l'air. On fait enfin subir au produit un broyage au jet d'air. On obtient un oxyde de zirconium dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 1.

30 Les agglomérats de 1µm peuvent être désagglomérés par broyage humide en agrégats dont la taille est évaluée par MEB à 0,5µm.

Exemple 2

L'exemple reprend le même enchaînement que l'exemple 1 à ceci près que la température de calcination est de 1100°C et avec un seul broyage au 35 jet d'air. Les caractéristiques de l'oxyde de zirconium formé dans ces conditions sont reportées dans le tableau 1.

Exemple 3

L'exemple reprend le même enchaînement que l'exemple 1 à ceci près que la température de calcination est de 1050°C et avec un seul broyage au jet d'air. Les caractéristiques de l'oxyde de zirconium formé dans ces 5 conditions sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple	1	2	3
Teneur en Cl (ppm)	71,0	100	80,0
Teneur en S (ppm)	4,60	3,10	4,70
Teneur en Ti (ppm)	1,8	1,7	1,1
Teneur en Na (ppm)	5,8	2,4	9,0
Teneur en Si (ppm)	270,0	170,0	230,0
Surface spécifique (m ² /g)	24	5	6
D ₅₀ (μm) (Laser Coulter)	1 (agglomérats)	0,45 (agrégats)	0,25 (agrégats)
Taille cristallites (nm)	30	60	64
σ/m	0,87	0,81	0,52
Volume poreux total (cm ³ /g)	0,97	0,43	0,52

REVENDICATIONS

- 5 1- Zircone caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en chlore d'au plus 300ppm et en soufre d'au plus 30ppm et en ce qu'elle se présente sous la forme d'une poudre constituée soit d'agglomérats de taille moyenne d'au plus 1,5µm désagglomérables en agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm, soit d'agrégats de taille moyenne comprise entre 0,1µm et 0,6µm.
- 10 2- Zircone selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en titane d'au plus 5ppm.
- 15 3- Zircone selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en sodium d'au plus 10ppm.
- 20 4- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en silicium d'au plus 300ppm.
- 25 5- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en chlore d'au plus 100ppm, plus particulièrement d'au plus 80ppm.
- 30 6- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en soufre d'au plus 10ppm, plus particulièrement d'au plus 5ppm.
- 35 7- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les agrégats sont constitués de particules de taille moyenne comprise entre 50nm et 150nm.
- 8- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au plus 35m²/g, plus particulièrement d'au plus 25m²/g.
- 9- Zircone selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente un volume poreux total d'au plus 1,5ml/g et en ce qu'au moins 40% de sa porosité est apporté par des pores de diamètre compris entre 100 et 200 nm.

- 10- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous une phase cristalline pure monoclinique.
- 5 11- Zircone selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un élément stabilisant choisi parmi le calcium, le magnésium, le cérium, le lanthane, le scandium et l'yttrium.
- 10 12- Hydroxycarbonate de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en chlore d'eau plus 300ppm et en soufre d'eau plus 30ppm et en ce qu'il est susceptible de conduire, après calcination, à une zircone selon l'une des revendications précédentes.
- 15 13- Procédé de préparation d'une zircone selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on fait réagir un oxychlorure de zirconium et du carbonate ou bicarbonate d'ammonium, d'alcalin ou d'alcalino-terreux en maintenant constant le pH du milieu réactionnel;
- on sépare le précipité résultant;
20 - on calcine ce précipité.
- 14- Procédé de préparation d'une zircone selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on fait réagir un oxychlorure de zirconium contenant un sel ou un oxyde de 25 l'élément stabilisant, et du carbonate ou bicarbonate d'ammonium, d'alcalin ou d'alcalino-terreux en maintenant constant le pH du milieu réactionnel;
- on sépare le précipité résultant;
- on calcine ce précipité.
- 30 15- Procédé de préparation d'une zircone selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on fait réagir un oxychlorure de zirconium, et du carbonate ou bicarbonate d'ammonium, d'alcalin ou d'alcalino-terreux en maintenant constant le pH du milieu réactionnel, le milieu réactionnel contenant en outre un sel de l'élément 35 stabilisant;
- on sépare le précipité résultant;
- on calcine ce précipité.

16-. Procédé de préparation d'un hydroxycarbonate de zirconium selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on fait réagir un oxychlorure de zirconium et du carbonate ou bicarbonate d'ammonium, d'alcalin ou d'alcalino-terreux en maintenant constant le pH du milieu réactionnel;
- on sépare le précipité résultant.

17- Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce qu'on maintient le pH du milieu réactionnel à une valeur comprise entre 4 et 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 01/02200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 CO1G25/02 CO1G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO1G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 822 575 A (NGIAN KIAN F ET AL) 18 April 1989 (1989-04-18) example 11 ---	1-5
A	US 4 810 680 A (BICKFORD FRED A ET AL) 7 March 1989 (1989-03-07) claims 1-9 ---	13
A	HUANG C ET AL: "Study on a new, environmentally benign method and its feasibility of preparing nanometer zirconia powder" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 35, no. 9, 1 July 2000 (2000-07-01), pages 1503-1508, XP004221012 ISSN: 0025-5408 page 1503 -page 1504 ---	1,13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

31 October 2001	07/11/2001
-----------------	------------

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
--	--------------------

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02200

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 664 894 A (SUZUKI TAKEHIKO ET AL) 12 May 1987 (1987-05-12) claim 1 -----	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02200

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4822575	A 18-04-1989	AU	585617 B2	22-06-1989
		AU	5866786 A	18-11-1986
		WO	8606362 A1	06-11-1986
		BR	8607106 A	09-02-1988
		DK	587 A	02-01-1987
		EP	0253818 A1	27-01-1988
		ES	554582 D0	16-08-1987
		ES	8707703 A1	01-11-1987
		IN	169690 A1	07-12-1991
		IN	169812 A1	28-12-1991
		JP	62502683 T	15-10-1987
		NO	865353 A	30-12-1986
		NZ	215774 A	30-08-1988
		PH	21618 A	11-12-1987
		ZA	8602781 A	26-11-1986
US 4810680	A 07-03-1989	AU	604710 B2	03-01-1991
		AU	7451387 A	07-01-1988
		CA	1262813 A1	14-11-1989
		DE	3771948 D1	12-09-1991
		EP	0251537 A2	07-01-1988
		JP	63008260 A	14-01-1988
US 4664894	A 12-05-1987	JP	61286222 A	16-12-1986
		JP	1613619 C	15-08-1991
		JP	2035694 B	13-08-1990
		JP	61044718 A	04-03-1986
		AT	76628 T	15-06-1992
		DE	3586115 D1	02-07-1992
		EP	0171736 A2	19-02-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR. 01/02200

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 CO1G25/02 CO1G25/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 CO1G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 822 575 A (NGIAN KIAN F ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) exemple 11	1-5
A	US 4 810 680 A (BICKFORD FRED A ET AL) 7 mars 1989 (1989-03-07) revendications 1-9	13 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31 octobre 2001

07/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 01/02200
--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	HUANG C ET AL: "Study on a new, environmentally benign method and its feasibility of preparing nanometer zirconia powder" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 35, no. 9, 1 juillet 2000 (2000-07-01), pages 1503-1508, XP004221012 ISSN: 0025-5408 page 1503 -page 1504 -----	1,13
A	US 4 664 894 A (SUZUKI TAKEHIKO ET AL) 12 mai 1987 (1987-05-12) revendication 1 -----	13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02200

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4822575	A 18-04-1989	AU 585617 B2 AU 5866786 A WO 8606362 A1 BR 8607106 A DK 587 A EP 0253818 A1 ES 554582 D0 ES 8707703 A1 IN 169690 A1 IN 169812 A1 JP 62502683 T NO 865353 A NZ 215774 A PH 21618 A ZA 8602781 A	22-06-1989 18-11-1986 06-11-1986 09-02-1988 02-01-1987 27-01-1988 16-08-1987 01-11-1987 07-12-1991 28-12-1991 15-10-1987 30-12-1986 30-08-1988 11-12-1987 26-11-1986
US 4810680	A 07-03-1989	AU 604710 B2 AU 7451387 A CA 1262813 A1 DE 3771948 D1 EP 0251537 A2 JP 63008260 A	03-01-1991 07-01-1988 14-11-1989 12-09-1991 07-01-1988 14-01-1988
US 4664894	A 12-05-1987	JP 61286222 A JP 1613619 C JP 2035694 B JP 61044718 A AT 76628 T DE 3586115 D1 EP 0171736 A2	16-12-1986 15-08-1991 13-08-1990 04-03-1986 15-06-1992 02-07-1992 19-02-1986